

鐵鋼中の含有ガスに関する研究(第2報)

真空熔融法による鐵鋼中の酸素及窒素定量に就て

(日本鐵鋼協會第14回講演大會講演 昭和10年4月)

矢 島 忠 和*

A STUDY ON GASES INCLUDED IN IRON AND STEEL, 2nd Report:

The Determination of Oxygen and Nitrogen in Iron and Steel
by the Vacuum Fusion Method.

Tadakazu Yajima.

SYNOPSIS:— An improved apparatus for the vacuum fusion method is described. The melting apparatus in vacuum was improved and Orsat's apparatus for the volumetric microanalysis of collected gases was used for the gravimetric method in the previous report, and the accuracy of the result of analysis was increased.

The effect of the absorption of gases in crucible and the deposited metal on the inner wall of melting tube upon the results of analysis is discussed and a method to minimize the error is proposed.

緒 言

鐵鋼中の酸素は種々の形で存在する。即鐵中に固溶體として溶解せるものと、化合物として存在せるものとが考へられる。後者には又地鐵中に溶解してゐるものと酸化物として析出して顯微鏡で明かに認め得るものがある。又鋼材中の氣泡の中には CO の如きガス狀の酸素化合物も含まれてゐる。猶鐵及鋼の中には窒素や水素も含まれてゐる。

斯の如き鐵の中に含まれてゐる酸素及其他のガスは、鐵を真空中で熔融すれば分離して出て來る。此の際熔けた鐵の中に炭素が過剰にあれば、酸素は炭素と化合して CO ガスとなり酸化物も還元せられて CO ガスとなる。但し窒素や水素は其の儘分離して出ると考へられる。故に是等の分離したガスを集めて定量すれば鐵の中の酸素や窒素、其の他のガスの量が知られる譯である。然し酸化物の中には仲々還元し難いものがあり、窒素も窒化物として強固に結合してゐるものもあるから¹⁾。是等を完全に分離せしめるためには、高い温度で抽出しなければならない。著者³⁾の以前の報告に於ても $1,550^{\circ}C$ では Al_2O_3 は未だ完全に

分解出來なかつた。

真空熔融法に依る鐵鋼中のガス分析は上述の様に真空中で試料を熔融して抽出したガスを定量するのであるが、還元し難い酸化物を還元したり、窒化物を分解するためには高温度に昇る真空爐が必要である。従來是に2種ある。

1925年 L. Jordan 及 R. Eckmann⁴⁾ に依て始めて此の方法が行はれた時には、高周波誘導電氣爐が用ひられたが、爐の構造が不完全であつたために $1,550^{\circ}C$ で水銀柱 $0.3mm$ の真空爐が得られたに過ぎなかつた。P. Oberhoffer 及 W. Hessenbruch⁵⁾ は Lorenz の $4kw$ 高周波誘導電氣爐を用ひ到達温度 $1,450^{\circ}C$ 真空度 $0.001mm$ と報告してゐる。著者は同様の爐を用ひ $1,550^{\circ}C$ にて $0.0005 \sim 0.0008mm$ の真空度を得た。處が高周波誘導電氣爐は高價であるため、是に代るべき炭素螺旋爐が P. Oberhoffer に依て製作せられ、H. Diergarten⁶⁾ O. Meyer 及 T. Castro⁷⁾ に依り改良せられ最高温度 $2,200$

* 日本特殊鋼株式會社

〔註〕本研究に於て先に發表せられた論文“高温度抽出法による鐵鋼中のガス定量に就て”鐵と鋼 20(1934)477-480 を第1報とし、本論文を第2報とする。尙、第3報“鋼塊内の水素分布及其擴散に就て”鐵と鋼, 23(1937)40-45 は實驗の都合上、本論文に先だつて發表せられた旨附記する。

- 1) 前田: 鐵と鋼, 21, (1935) 22~26.
- 2) Tschischewski, Blin: Chem. Abst, 10 (1910) 2685.
- 3) 矢島: 鐵と鋼, 20, (1934) 473~480.
- 4) L. Jordan, R. Eckman: U. S. Bureau of Stand. Sci. Paper No. 514
- 5) P. Oberhoffer, W. Hessenbruch: Arch. Eisenhüttenwes. 3, (1927/28) 583~600.
- 6) H. Diergarten: Arch. Eisenhüttenwes. 3, (1929/30) 577~586.
- 7) O. Meyer, J. Castro: Arch. Eisenhüttenwes. 6, (1932/33) 189~192.

°C 真空度は 1,700°C で 0.0002 mm 空試験値は 0.02~0.04 cc/15 分 CO と報告せられてゐる。

真空爐で抽出したガスを測定する方法としては、從來容量法と重量法の 2 方法が用ひられた。L. Jordan 及 R. Eckmann は抽出したガスを低壓の儘で酸化銅を充填した管を通過せしめ CO 及 H₂ を夫々 CO₂ 及 H₂O として吸収剤に吸収せしめ吸収管の重量増加を測定した。L. Jordan 及 C. Vacher⁸⁾ は水銀擴散ポンプに依て吸収管列を循環せしめ吸収を完全に行ふ様に改良した。著者も同様な方法を試みたが、發生するガスの量が少いので、吸収管の重量増加も極めて少なかった。故に多量に酸素を含む場合は相當精密に測定し得るが酸素含有量の少い場合又は少量の水素を水として重量増加を測定する場合は、此の方法によって精密な結果は得られなかつた。J. Schaff 及 E. Schumacher⁹⁾ は低壓循環系中に吸収剤を吊したスプリング、バランスを用ひて吸収剤の重量増加を測定して精度を増加してゐる。

容量法に依れば抽出せられたガスを捕集用のスプレングルポンプ又はテプラーポンプにて 1 氣壓の下に集め微量

ガス分析用オルザット装置で測定するのである。捕集用ポンプとして P. Oberhoffer は Beutel Pump¹⁰⁾ を用ひ O. Meyer 及 T. Castro はスプレングルポンプを改良して用ひた。容量法に依れば少量の酸素も比較的精密に測定し得る。

次に鐵鋼中に存在する酸化物が真空熔融法により還元抽出せられる温度に關して O. Meyer¹¹⁾ は黒鉛坩堝の中に Al₂O₃ SiO₂ MnO 等の酸化物を炭素粉末と混合したものを入れ、之を真空中で熱して還元して生ずる壓力と温度との關係を明にした。是に依れば FeO MnO の還元は 1,000°C 以下で始まり SiO₂ は 1,200°C Al₂O₃ は 1,640°C で還元し得る。

H. Diergarten も Al₂O₃ の還元には 1,620°C に加熱する必要があつたと述べてゐる。著者の研究に依ても Al₂O₃ の分解は 1,600°C 以上の温度で行はれ、窒化物の分解は 1,750°C で完全に進行する。従て 1,700°C に保ち得る良好なる真空爐が作られなければならない。爐の真空度が良好であれば、空試験値は少く従て少量の試料で精密な分析が出来る。試料が少くてすめば、真空爐の構造も簡單となり真空度もよくなる。但し取扱ふガスの量が少いか

第 1 表

番號	(年代) 氏名	場所	真空爐	排氣溫度 °C	分析溫度 °C	爐内壓力 mm.Hg	空試験値 cc/15分	試料重量 gram	抽出時間 min	分析ガス	分析法
1	Jordan and Eckman (1935)	U.S. Bureau of stand	高周波電爐	1,600	1,400~1,500	—	抽出ガス量の50%	—	4~8	H ₂ CO ₂ CO	重量法 ⁽¹⁾
2	Hessenbruch and Oberhoffer (1928)	Aachen	高周波電爐	1,600	1,300~1,500	0.005~0.01	抽出ガス量の10~30%	10	20~40	H ₂ CO ₂ CO N ₂	容量法 ⁽²⁾
3	R.V. Seth (1928)	Stockholm	高周波電爐	1,650	1,300~1,500	僅少	僅少	25~50 or 100	20~30	H ₂ CO ₂ CO N ₂	容量法
4	Thanheiser and Müller (1929)	Düsseldorf	高周波電爐	1,550	1,500	0.015	抽出ガス量の20%	10	20~40	H ₂ CO ₂ CO N ₂	容量法
5	H. Diergarten (1928)	Aachen	炭素螺線爐	1,850	1,600	0.008~0.0315	0.2~0.4	10	20~40	H ₂ CO ₂ CO N ₂	容量法
6	Eilender and Diergarten (1929)	Aachen	高周波電爐	1,680	1,550	0.038~0.0015	0.2~0.4	10	20~40	H ₂ CO ₂ CO N ₂	容量法
7	Vacher and Jordan (1931)	U.S. Bureau of stand	高周波電爐	1,700~1,750	1,550~1,600	0.03~0.04	0.3~0.45	10	20~40	H ₂ O CO ₂	重量法 ⁽³⁾
8	Barienhauer and Schmacher (1931)	Düsseldorf	高周波電爐	1,600	1,550	—	0.02~0.04	10	40~50	H ₂ CO ₂ CO N ₂	容量法
9	Ercson and Benedichs (1931)	Stockholm	高周波電爐	1,700	1,500	—	0.02~0.04	10	40~50	H ₂ CO ₂ CO N ₂	容量法
10	Castro and Meyer (1932)	Aachen	炭素螺線爐	2,200	1,720	0.0001	0.015~0.03	10	30~40	H ₂ CO ₂ CO N ₂	容量法 ⁽⁴⁾
11	T. Yajima (1933)	東京	高周波電爐	1,620	1,550	0.0005	0.15~0.30	20	30~60	H ₂ O CO ₂	重量法
12	T. Yajima (1935)	東京	高周波電爐	1,700	1,700	0.00005~0.00007	0.05~0.08	8	20~40	H ₂ CO ₂ CO N ₂	容量法 ⁽⁵⁾
13	Castro and Portevin (1936)	Ugine	炭素螺線爐	2,100	1,700~1,720	0.00002	0.05~0.02	—	15~30	H ₂ CO ₂ CO N ₂	容量法

備考 (1) 抽出ガスは低壓にて吸収管を 1 回通過 (2) Beutell 捕集ポンプ及オルザット分析装置使用 (3) 抽出ガスは低壓の下にて Analytical train 内を循環す (4) 捕集ポンプにスプレングルポンプを改良せるものを用ふ (5) 捕集ポンプにスプレングルポンプを改良せるものを用ふ

⁸⁾ L. Jordan, C. Vacher: U. S. Bureau of Stand. Reseach Paper No. 136.

⁹⁾ J. Schaff, E. Schmacher: Metals and alloys. 4, (1932) 712.

¹⁰⁾ Beutel: Chem. Zeitung, 34, (1910) 1342~3

¹¹⁾ O. Meyer: Arch. Eisenhüttenwes. 4, (1930/31) 193~198.

ら捕集する時は好都合であるが、微量なガスの分析には困難を伴ふ。故に微量ガス測定装置が改良せられれば、鐵鋼中のガス分析も左程困難ではない。

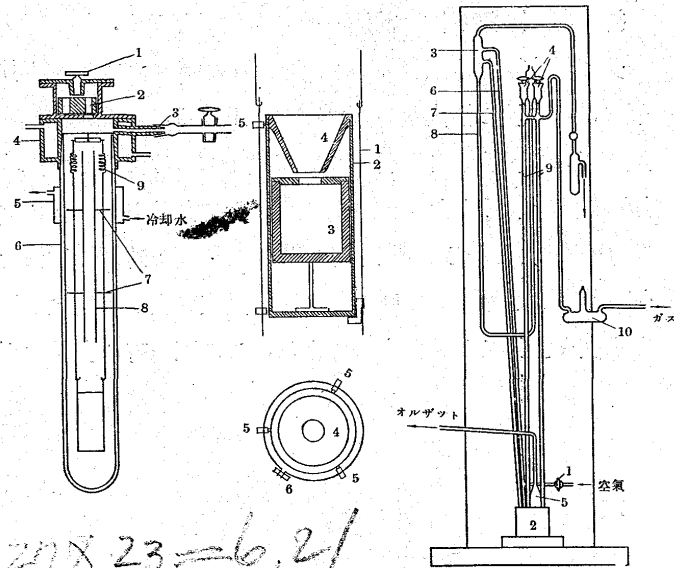
然るに定量の際の真空爐の排氣、試料よりガスの抽出、抽出せられたガスの捕集及測定の4過程に關する從來の報告による結果は必ずしも充分でない。又前回、著者の報告に於ても、真空爐は構造上高温度に達せられなかつたばかりでなく、測定法も重量法に依たから、微量ガス分析には不充分であった。本研究に於ては製鋼工場に於ける熔解精煉及脱酸の指針としての鐵鋼中の酸素定量を更に完全に行ふため、装置の改良及分析方法の簡單化を試み、完全脱酸せる Ni·Cr 鋼の如きもの、酸素含有量も充分精密に測定する事が出来た。

從來各所で行はれた真空熔融法に依るガス分析の大要は第1表に示した如くである。

分析装置

真空爐 本實驗に於ては前回と同じく高周波誘導電氣爐を用ひ、石英管製の真空爐を用ひた。構造は第1圖に

第1圖 真空爐 第2圖 黒鉛坩堝及其の支持法 第3圖 捕集ポンプ



示す如きもので石英管上部には不銹鋼製の金物が附してある。スリ合せ部分は平面で接着せしめグリースを用ひて氣密となし且周圍に冷却水を通じて温度の上昇を防いだ。

試料はスリ合せ金物の中に納められたドラム(2)の中に配列せられドラムの回轉に依て次々に坩堝の中へ投下せられる。スリ合せ金物の下部に排氣孔(3)を附しガスは是か

らポンプへ導かれる。石英管(6)は真空爐の主體であり真空度に最も影響の大きいものである。石英管の温度が700°C以上上昇すれば、石英管自體よりガスを發生し又900°C以上になれば、ガスを透過するから石英管の温度上昇を防止するため外部を電氣扇で冷却し、石英管上部には冷却函(5)を設けて石英管に直接冷却水を接觸せしめて冷却を完全ならしめると共に下方の熱が管壁を傳はつて上部スリ合せ部分が熱せられるを防止する。

一回使用すれば石英管の上部には蒸發した金屬が附着する。是は度々硫酸で洗滌して除去する必要がある。此のためにも石英管は金屬製真空爐より優れて居り常に清潔に保ち易い。上記の如く外部を充分冷却しても坩堝の温度が昇ると輻射熱のために上部スリ合せ金物が熱せられて使用したグリースよりガスを發生する。此の爲に坩堝とスリ合せ金物との距離は遠い程良いが、途中でモリブデン板(7)を2枚置いて輻射熱を防止すれば、石英管の長さ50cmで充分である。モリブデン板の中央には試料が落下するに必要な廣さの穴を開けて、ガイドチューブ(8)を挿入する。坩堝を吊下げた針金の上部にはスプリング(9)を置いて試料の落下の際の衝撃を緩和した。

黒鉛坩堝は針金の下端に第2圖に示す如く支持せられる。圖中(1)は輻射防止用モリブデン圓筒である。圓筒は一方に縦に細隙(6)があつて此の爲に高周波磁場の中でも温度が昇らない様にした。誘導電流は主として中央の黒鉛圓筒に流れてモリブデン圓筒は輻射防止の役をもつとめる。此の際モリブデン圓筒と黒鉛筒との間は電氣的に絶縁せられてゐる。(5)は絶縁用石英碍子である。石英と黒鉛が高温度で接觸すると、反應が起てCOガスを發生するから兩者は直接接觸しない様にモリブデン板で隔てた。先に著者は黒鉛筒を直接坩堝として、此の中で試料を熔かしたが、誘導電流が不整となり局部加熱が起るので、黒鉛筒を壁の厚さ1.5mmとし別に内部に小型坩堝を置いた。試料の熔解は坩堝の中で行ひ、使用後は坩堝のみを交換する。坩堝は黒鉛筒の中で温度が最も高く且均一な所に置くから局部加熱の憂はない。

上記真空爐を1,700°Cに保つのに7.2kWを要する。ガス發生量も少く、排氣時間2~3時間で5~8×10⁻⁵mm水銀柱の壓力に到達する。

捕集ポンプ

真空ポンプとして、レイボルトD型水銀擴散ポンプを

用ひ、水銀擴散ポンプの後に捕集ポンプを連結して抽出したガスを1氣壓の下に捕集する。此の目的に、テプラーポンプ又は、スプレシゲルポンプが使用せられる。著者は捕集能力の大なる捕集ポンプを製作した。第3圖は其の構造を示す。水銀槽(2)の水銀はコック(1)より入る空氣と共に吸ひ上げられて毛細管(6)を通して、上部水銀槽(3)へ入る。此處で空氣は水流ポンプに依て上方へ引き去られ、水銀は下方へ向ひU字管(8)を通して落下管(9)の上部に付してあるコック(4)に到る。コック(4)は落下する水銀の量を調節するためのものである。

抽出したガスは五酸化磷乾燥管(10)を通て入り来てコック(4)より落下する水銀に狭まれて落下管(9)を通り水銀槽(2)の中のガス溜(5)で放出せられ水銀上に捕集せられる。ガス溜(5)に捕集せられたガスは毛細管でオルザット装置へ導かれる。ガス溜(5)の容量は10ccである。落下管(9)の毛細管内径は1.7~1.9mm 有效落下距離は50cm 有效容積は1.25ccである。捕集能力は200ccの容積を壓力20mmより0.01mmに排氣するのに5分間を要し0.001mmまで8分間を要する。通常分析に際し捕集せられるガスの容積は1~5ccである。

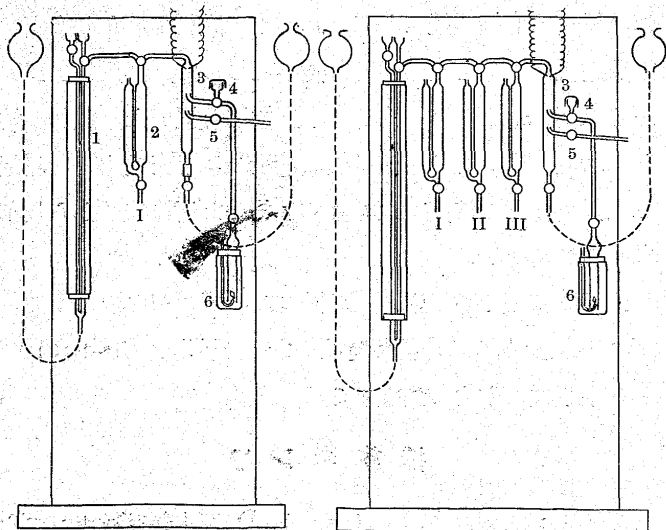
微量分析用、オルザットガス分析装置

1~5ccの微量ガスを分析するには従來のオルザット装置では間に合はない。各ビュレット及吸收管を連結する途中にガスの滯溜する餘地を少くし、ガスの往復を容易にするため著者は第4圖及第5圖に示す装置を考案した。

第4圖はビュレット(1)吸收管(2)爆發ピペット(3)の

第4圖 オルザット微量ガス分析装置(酸素分析用)

第5圖 オルザット微量ガス分析装置(一般用)



3個よりなり専ら酸素分析用に使用せられる。

捕集せられたガス及燃燒用酸素は爆發ピペットの下部に導入せられ爆發ピペットの上部にあるべきコックは吸收管(2)のコックと共通にし、コックの數を減じた。従てガスの往復は容易となり、定量操作も迅速となった。爆發ピペットは上部に白金火花間隙を有し、又目盛を附して導入する酸素の量を調節する。酸素は電解酸素發生器(6)から導かれコック(4)により導入せられる。この際コック(4)とピペット(3)との間に残留する酸素は水銀槽(4)にある水銀に依て置換放出せられる。吸收管(2)は内径13mm 内部に數本の硝子棒を収めたものである。ガスの量が僅少であるから吸收管内の吸収は速かに行はれ、特別の操作を要しない。測定用ビュレットは容量10cc、長サ50cm 最小目盛0.01ccである。

酸素定量の場合には抽出したガスはCO, H₂, N₂のみであるから、吸收管は苛性加里溶液を満したものを1個を用ひた。

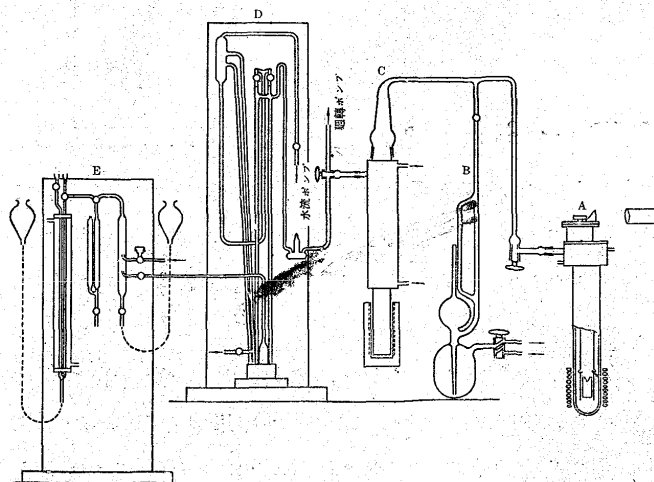
第5圖は水素其の他一般分析用のもので吸收管には苛性加里、ピロガロール及鹽化銅溶液を用ひる。

分析方法

排氣 第6圖は前述の装置の配置を示す。

先づ真空爐を水銀擴散ポンプC及廻轉ポンプに依り排氣し。次に爐の溫度を1,700°Cに上げる。此際黒鉛から盛にガスを發生するが暫時にして發生ガスは減少して真空爐の壓力を低下し第7圖、曲線Iに示す如く3時間後には0.0005mmとなる。圖中曲線IIは送電後1時間で電流を切りコックを閉し12時間後に再び真空に引いて電流を送り溫度を上昇せしめたものである。この際一時に多量のガ

第6圖



27 x 22 = 5.94

27 x 20 = 5.4

スを発生するが短時間で壓力は低下する。真空爐内壓は尙次第に降下する傾向を示すが、時間の延長に對して壓力の下る割合が少いから、通常 $5\sim 8 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$ の程度に降下すれば分析を行た。

真空爐の排氣が終れば、廻轉ポンプを捕集装置に切り換

第 2 表

ガス	空 試 験 値	
	分析 前	分析 後
CO	0.01~0.03	0.01~0.03
H ₂	0.10~0.12	0.04~0.08
N ₂	0.02~0.15	0.10~0.20

へて、ガスを捕集する。最初 20 分間に捕集したガスを空試験値として分析し次に第 1 回の試料を投下して分析する。試料熔融後多量に発生したガスは約 20 分

で捕集せられる。是をオルザット装置へ移し次の試料を投下し抽出捕集する間に前回の捕集ガスの分析を完了する。同様に次々と試料を分析し最後に空試験値を求めると第 2 表に示す如く CO の量は變化しないが H₂ は減少し N₂ は多少増加する傾向を示す。之に依れば真空爐より発生するガスの大部分は水素である。分析操作の詳細は第 3 表に

第 3 表 分析操作表

操 作	時 間 分	電 力 kW	温 度 °C	壓 力 mm×10 ⁻⁵
排 氣	8 00	8.2	送電開始(前日真空に保ちあり)	
	8 20	8.1	1,700	26.0
	8 29	8.1	1,702	12.0
	8 40	8.2	1,705	8.1
	8 50	8.1	1,700	7.0
	9 05	8.1	1,700	6.0
	9 20	8.1	1,700	5.0
空 試 験 値	9 30	廻轉ポンプを捕集ポンプに切換へ		
	10 00	8.1	1,700	4.5
	10 20	8.1	1,700	4.5
捕集ガスをオルザットへ移し分析				
第 1 回	10 21	第 1 回 試 料 投 入		
	10 30	8.1	1,705	10.0
	10 35	8.1	1,705	5.0
	10 40	捕集ガスをオルザットへ移し分析		
第 2 回	10 41	第 2 回 試 料 投 入		
	10 55	8.1	1,700	5.0
	11 00	8.1	1,700	5.0
捕集ガスをオルザットへ移し分析				
第 3 回	11 02	第 3 回 試 料 投 入		
	11 16	8.1	1,695	5.5
	11 20	8.0	1,670	5.5
	捕集ガスをオルザットへ移し分析			
第 4 回	11 22	第 4 回 試 料 投 入		
	11 35	8.2	1,700	5.5
	11 40	8.2	1,705	5.0
	捕集ガスをオルザットへ移し分析			
第 5 回	11 40	第 5 回 試 料 投 入		
	11 55	8.2	1,705	6.0
	12 00	8.1	1,700	4.8
捕集ガスをオルザットへ移し分析				
空 試 験 値	12 00	8.2	1,700	5.0
	12 20	8.2	1,700	4.8
切 電 分析終了				

示す。

分析結果に及ぼす諸影響

真空爐のガス吸収 高温度で排氣した炭素は温度の低下と共にガスの吸収能を有する事はよく知られてゐる。此の性質は活性炭に於て著しいが、活性炭外の炭素即通常の無定形の炭素に於ても認められ又、結晶質である黒鉛に於ても多少は存在する。本實驗に於ても高温度で排氣せられた黒鉛坩堝は、分析の際に試料より発生したガスを吸収し吸収せられたガスは坩堝を排氣温度に迄上げれば再び放出せられる。第 4 表は炭素螺旋爐を用ゐた H. Diergarten の實驗結果と著者の高周波電氣爐を用ひた結果との比較を示す。炭素螺旋爐の場合には 1,800°C で排氣したものを 1,450°C に下げて之に一定の割合に混合した CO と H₂ との混合氣體を導入し再び取り出して分析したもので、取り出した量は導入した量より少く、何れも多少吸収せられてゐる。高周波電氣爐の場合には、排氣を 1,700°C で行ひ、其の温度で混合氣體を導入し、5 分後に取り出して測定したもので CO の吸収は認められない。H₂ は多少吸収せられるが其の量は少い。

此の場合、多量の水素を導入した時は真空爐内壓が、導入前の壓力に低下するまで長時間を要した。

第 4 表 真空爐のガス吸収

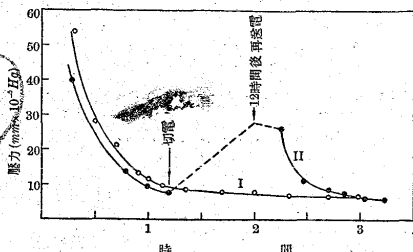
坩堝温度 °C	送 入 ガス cc			抽 出 ガス cc			抽 出 率 %	
	總量	CO	H ₂	總量	CO	H ₂	CO	H ₂
炭素螺旋爐 (H. Diergarten に依る)								
送 入 ガス 49.5% CO 50.5% H ₂								
1,450	5.82	3.88	2.94	4.40	2.83	1.70	98	58
1,450	6.25	3.10	3.15	4.55	2.82	1.92	91	59
送 入 ガス 79% CO 21% H ₂								
1,450	6.60	5.21	1.39	5.29	4.94	0.39	95	28
1,450	8.00	6.32	1.68	6.85	6.05	0.77	95.5	46
高周波電氣爐 (著者の實驗に依る)								
送 入 ガス 50% CO 50% H ₂								
1,700	2.83	1.50	1.43	2.80	1.51	1.39	101	97.5
1,700	3.21	1.66	1.55	3.20	1.65	1.55	100	100
送 入 ガス 20% CO 80% H ₂								
1,700	2.51	0.76	1.75	2.39	0.73	1.66	96	95
1,700	2.44	0.74	1.70	2.35	0.75	1.60	101	95

更に抽出温度を排氣温度より下げた場合、黒鉛坩堝のガス吸収が起るかどうかを確認するため次の實驗を行た。即黒鉛坩堝を 1,700°C で充分に排氣し之を 1,350°C に下げて一定量の酸素を含む試料を投下し、ガス抽出を行ひ、真空爐内壓の充分低下するまで抽出し、其の後坩堝温度を

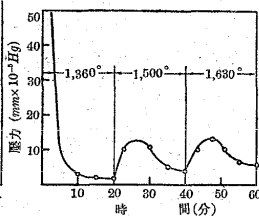
1,530°C, 1,630°C と次第に上げて其の都度發生するガスの量を測定した。黒鉛坩堝にガスが吸収せられれば、温度の上昇と共に多量放出せられる譯である。

上記操作中の真空爐内壓の變化は第8圖に示す。圖に於

第7圖 坩堝温度 1,700°C の場合の真空爐排氣曲線



第8圖 真空爐の壓力の變化



て認められるが如く、温度の上昇に伴て壓力の上昇があり少量のガスの放出が認められる。是を測定して試料内に含まれたガスの全量に對する割合を示せば第5表の如くである。

第5表 真空爐内のガス吸収

ガ ス	總ガス量 1,700°C にて定量	抽出 ガ ス 量 cc		
		1,360°C	1,550°C	1,630°C
CO	5.30	5.22(98.5%)	0.05(1.0%)	0.00(0%)
H ₂	0.19	0.18(94.0%)	0.07(5.3%)	0.00(0%)
N ₂	0.16	0.16(100%)	0.00(0.0%)	0.00(0%)

() 内は總ガスに對する%

此の際試料の中に還元され難い酸化物を含むと、全部の酸素が抽出せられないから、酸素は全部 FeO として含む試料を用いた。試料は純粋な電解鐵を真空中で酸化鐵と共に熔解したものである。此の場合に於ても CO よりも水素が多量に吸収せられる傾向が明かに認められる。又高周波電氣爐の場合には黒鉛坩堝の温度を下げて、著しいガス吸収は起らない事が知られる。依て真空爐のガス吸収を少くするために次の2項が考へられる。

- 1) 排氣温度と分析温度を等しくすること
- 2) 真空爐内の黒鉛の量を少くすること

本實驗に使用せる黒鉛坩堝の重量は 80 gr であつて炭素螺旋爐に比して遙かに少い。

石英管内に蒸發附着せる金屬のガス吸収

坩堝温度の上昇と爐内壓力の低下とは共に熔融金屬の蒸發を容易ならしめる Mn Si の如き蒸發し易い金屬はもとより、鐵も多量に蒸發して石英管内壁に附着する。是等の金屬特に Mn は CO ガスを吸収し易い⁶⁾。

本實驗に於て石英管洗滌後と數回使用せる後とは酸素分析値が異り。石英管内壁の清潔なる場合は CO の抽出多く高い酸素含有量を示す。

第6表 蒸發金屬による CO 瓦斯吸收の影響

	石英管洗滌後 O ₂ %	數回使用せる後 O ₂ %
炭 素 鋼	0.0026	0.0016
C Si Mn	0.0021	0.0020
0.79 0.27 0.011	0.0023	0.0019
	0.0027	—
平均	0.0024	0.0018
Ni·Cr 鋼	0.0071	0.0068
C Si Mn Cr Ni	0.0075	0.0068
0.26 0.19 0.66 0.78 3.5	0.0072	—
	0.0069	—
平均	0.0072	0.0068

第6表は炭素鋼及 Ni·Cr 鋼を分析せる結果を示す。何れも真空爐を數回使用せる後は酸素含有量が低い。是に反し第7表に示す如く、窒素吸収は認められない。測定結果は誤差範圍で一致してゐる。

第7表 蒸發金屬による N₂ ガス吸收の影響

	石英管洗滌後 N ₂ %	數回使用せる後 N ₂ %
炭 素 鋼	0.0073	0.0074
C Si Mn	0.0070	0.0073
0.79 0.27 0.011	0.0072	0.0067
平均	0.0072	0.0071

抽出温度の影響

前述第5表に示すが如く酸素が總て FeO として含有せられる場合には 1,350°C で完全に抽出せられる。然しながら脱酸處理を施した鋼中の酸素は種々の珪酸鹽又はアルミナとして存在するから更に高温で抽出しなければ完全に分離出来ない。實驗(後述)に依れば、アルナ粉末も 1,700°C で爆發的に還元せられるから、鋼中の脱酸生成物も此の程度の温度で充分還元抽出せられると考へられる。試みに脱酸處理を施した鋼と電解鐵を熔解したものとを色々な温度で分析したが、激しい脱酸處理を施した電氣爐鋼に於ても温度に依る分析値の變化は認められなかつた。第8表は實驗結果を示す。

即電氣爐鋼又は酸性平爐鋼の如く強く脱酸した鋼に於ても 1,550°C 以上の温度で抽出すれば大部分の酸素は抽出し

得る、と考へられる。酸素のみの定量には高温度は必要でない。併し窒素の抽出量は第9表に示す如く温度と共に増

第8表 抽出温度と分析結果との關係 (酸素)

鋼 質	抽 出 温 度 °C					
	1,500	1,550	1,630	1,680	1,730	1,750
電解鐵を再溶解 せるもの C Si Mn 0.04 0.06 平 均	0.0101 0.0099	0.0105 0.0095	0.0100 0.0110	— —	— —	— —
Ni·Cr 鋼 (電氣爐製) 平 均	— — —	0.0053 0.0055 0.0057	0.0057 0.0059 0.0058	0.0054 0.0054 0.0055	0.0053 0.0058 0.0055	0.0055 0.0058 0.0057
Ni·Cr 鋼 (酸性平爐)	—	0.0085	0.0087	0.00855	0.0085	0.0085

第9表 抽出温度と分析結果との關係 (窒素)

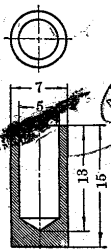
鋼 質	抽 出 温 度 °C				
	1,550	1,630	1,680	1,730	1,780
Ni·Cr 鋼 (電氣爐) 平 均	0.0097 0.0093 0.0090 0.0093	0.0097 0.0096 0.0096 0.0096	0.0103 0.0099 0.0098 0.0100	0.0101 0.0102 — 0.0102	0.0100 0.0103 — 0.0102
Ni·Cr 鋼 (酸性平爐)	0.0016	0.0019	0.0020	0.0020	0.0020

し 1,700°C 以上で一様の値となる。Tsheschewski 及 Blinow²⁾ は Mn Si Al の窒化物は 1,400~1,750°C で解離すると云ふから、本實驗結果に於ても 1,700°C 以上では總ての窒化物も解離抽出し得たと考へられる。

酸化物の還元實驗

鐵鋼中の酸素の抽出のみならず、純粹の酸化物の酸素定量は H. Diergarten,⁶⁾ Thanheiser Müller¹²⁾ により行はれてゐる。著者も純粹なる酸化物の還元實驗を行た。

試料に用ひた酸化物は何れも Kahlbaum 社製の最純第9圖 酸化物容器(純鐵製)のもので、充分に乾燥して水分を除去したものである。是を第9圖に示す様な純鐵製の圓筒に入れて上部を封じ真空爐中に投下した。本實驗に於て測定ガス量は 5cc 以下であるから、投下すべき酸化物重量は 3~7mg である。



酸化物を 1,700°C に熱した坩堝中に投入すると爆發的に反應して坩堝の外に酸化物粉末を噴出

するため抽出する CO ガスの量は少いが坩堝の温度を 1,500°C に下げて酸化物を徐々に還元すると酸化物中の酸素全部を CO として抽出する事が出来る。

實驗結果は第10表に示す。

第10表 酸化物の還元試驗

酸化物	酸化物重量 mgr	酸化物中の CO cc	抽出せる CO cc	抽出率 %	備 考
Fe ₂ O ₃	5.70	2.44	2.22	90.1	1,700°C の坩堝内に投入す。
	6.60	2.81	2.47	89.0	
	6.55	2.75	2.44	89.0	
Fe ₂ O ₃	5.1	2.14	2.13	99.5	坩堝温度を下げて徐々に分解せしむ
	7.25	3.03	3.01	99.4	
	5.96	2.50	2.51	100	
SiO ₂	2.25	1.68	1.66	99.4	坩堝温度を下げて徐々に分解せしむ
	3.65	2.70	2.46	91.0	
	2.25	1.67	1.54	92.2	
	2.50	3.33	3.00	39.7	
	1.90	2.60	2.57	99.0	
	1.80	2.40	2.35	98.0	
Al ₂ O ₃	2.62	1.72	0.77	47.5	1,700°C の坩堝内に投入す。
	3.67	2.42	1.35	55.0	
Al ₂ O ₃	3.85	2.54	2.15	84.5	坩堝温度を下げて徐々に分解せしむ
	3.40	2.24	2.20	98.0	
	3.85	2.54	1.77	70.0	
	3.85	1.28	1.25	97.8	
	1.95	1.28	1.25	97.8	

Fe₂O₃ は最も容易に分解し且完全に抽出せられる。SiO₂ は反應は速かであるが、結果はやゝ低い。最も時間を要するのは Al₂O₃ である。分析結果もやゝ不整である。

分析結果の比較

1935 年米國 Bureau of Standard より試料8種の送付を受けた。本試料は世界各國に於ける酸素分析法を比較研究する目的を以て、英、米、獨、蘇、伊、波各國の研究

第11表 試料溶解及脱酸處理法

試料 番號	鋼 種	熔 解 法	脱 酸 處 理 法		
			爐 中	取 鍋	鑄 型
1	低炭素鋼	Rimming	—	Fe-Mn	—
2	半硬鋼	Si 脱酸	Fe-Mn	(Fe-Mn Fe-Si)	—
3	Screw Stock	Rimming	—	(Si Fe-Mn)	Fe-Si
4	Izett	Al 脱酸	(Fe-Si Fe-Mn)	(Fe-Si Al)	—
5	低炭素鋼	Si 脱酸	—	(Fe-Mn Fe-Si)	—
6	半硬鋼	Si 脱酸	—	(Fe-Mn Fe-Si)	—
7	ア-ムコ	Rimming	—	—	—
8	Izett	Rimming	No. 4 に等しきも酸素多し		

¹²⁾ G. Thanheiser, A. Müller: Mitt. K.W.I. für Eisenforschung, 11 (1929) 87-94

並表

所へ向け發送せられたものである

¹³⁾我國に於ても東北帝國大學金屬材料研究所を通じ、日本特殊鋼株式會社福壽鐵鋼研究所に於て分析を實施し其結果を報告した^{13) 14)}。

第 11 表は鋼材を熔製する際の

第 15 表 水素分析結果

試料番號	1	2	3	4	5	6	7	8
18	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.00005	0.00004	0.0003	0.0003
研究所番號 24	0.0006	0.0008	0.0006	0.0003	0.0005	0.0003	0.0001	0.0003
(眞空熔融法) 29	0.00002	0.00009	0.0002	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004	0.00015
(著者) 11	0.00014	0.00016	0.00013	0.00007	0.00009	0.00007	0.00054	0.00017

第 12 表 試料分析結果

試料番號	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Al ₂ O ₃
1	.03	.004	.31	.011	.036	.004	<.001	—
2	.42	.025	1.15	.020	.025	.023	<.004	—
3	.12	.024	.72	.101	.168	.006	.004	—
4	.17	.09	.65	.014	.029	.008	.001	.005
5	.22	.14	.45	.020	.042	.020	.001	—
6	.43	.20	.47	.014	.027	.012	<.001	—
7	.016	.003	.02	.011	.022	.009	<.00005	—
8	.20	.03	.45	.014	.033	.012	.03	—

處理脫酸劑の投入時期及其の種類を示す。又第 12 表は此等試料の化學組成を示す。試料中の含有ガス量は眞空熔融法(15ヶ所)水素還元法(4ヶ所)及残渣定量法として溶液による沃素法、硝酸法等により決定せられた。

酸素分析結果 第 13 表は上記各所に於ける酸素分析の結果を示す。是に依れば水素還元法は眞空熔融法よりも多少高値を示し沃素法は更に高い値を示してゐる。

第 13 表 酸素分析結果

試料番號	1	2	3	4	5	6	7	8
眞空熔融法 15ヶ所平均	0.018	0.0134	0.0176	0.0025	0.0095	0.0057	0.105	0.0176
同著者の分析結果	0.0175	0.0126	0.0131	0.0008	0.0065	0.003	0.0962	0.014
水素還元法	0.221	0.0174	0.0234	0.0074	0.0118	0.0089	0.0946	0.0152
沃素法	0.083	0.0177	0.0220	0.0098	0.0159	0.0161	0.0993	0.0203

窒素分析結果 第 14 表は窒素分析結果を示す。各所の分析結果は眞空熔融法、並びに蒸溜法共によく一致してゐる。

第 14 表 窒素分析結果

試料番號	1	2	3	4	5	6	7	8	
研究所番號	8	0.0025	0.0044	0.015	0.005	0.004	0.005	0.0045	0.004
	14	0.0019	0.0038	0.011	0.0035	0.003	0.0035	0.0055	0.0035
	18	0.003	0.005	0.010	0.0088	0.006	0.005	0.008	0.005
(眞空熔融法)	24	0.003	0.004	0.015	0.002	0.002	0.003	0.004	0.0025
	29	0.003	0.005	0.016	0.006	0.005	0.006	0.005	0.005
(著者)	11	0.0024	0.0024	0.014	0.0046	0.004	0.004	0.003	0.003
(蒸溜法)	2	0.003	0.006	0.016	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004

水素分析結果 送附せられた試料は壓延加工せられた鋼材であるから、水素含有量は少い。第 15 表は報告せられた 4ヶ所の分析結果を示す。

此結果に依るとかなりの相違がある。是は水素含有量が極めて少量であるによつて、眞空爐から發生する水素ガスの量を極めて少くせなければ空試験値が大きくなって分析結果を不正確ならしめる。著者の實驗¹⁴⁾に於ても、水素定量に際しては、眞空爐から發生する水素を充分に排出して後始て良好な結果が得られた。

結 論

- 1) 眞空熔融法による鐵鋼中のガス定量法を研究し、改良せる分析装置により、迅速に定量する方法を考究した。
 - 2) 眞空爐を改良して高溫度に於て良好なる眞空を保ち得た。從て空試験値は僅少となり分析結果の精度を増加した。
 - 3) 眞空爐内の黒鉛によるガス吸収を明かにし、是を防止して分析結果を正確ならしめた。
 - 4) 脫酸處理を施せる鋼の酸素分析に當り、1,500~1,780°C の抽出溫度範圍では分析結果に變化は認められない。即 1,550°C 以上の溫度ならば全酸素量を精密に分析し得る。
 - 5) 酸化物還元試験により Al₂O₃ の粉末も 1,700°C で還元抽出し得る事を明かにした。
 - 6) 窒素分析結果は抽出溫度の上昇と共に次第に増加し 1,650°C 以上では一定となる。是により窒化物も 1,700°C で完全に分解し得る事が明かになった。
- 終りに臨み本研究を御指導下さつた村上先生並びに本研究部長、渡邊博士に謝意を表し、且本研究は日本學術振興會の補助により達成せられた事を附記して謝意に換へる。

¹³⁾ J.G. Thompson, H.C. Vacher, H.A. Bright: Metals Technology, 8, (1936) T.P. 758
¹⁴⁾ J.G. Thompson,; Min. and Met., 16, (1935) 184.